

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-137116

(43)Date of publication of application : 16.05.2000

(51)Int.Cl.

G02B 5/30  
G02F 1/1335

(21)Application number : 10-310370

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 30.10.1998

(72)Inventor : UCHIYAMA AKIHIKO  
KUSHIDA TAKASHI

## (54) PHASE DIFFERENCE PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phase difference plate which is smaller in phase difference as a measurement wavelength is shorter with one sheet of film.

SOLUTION: This phase difference plate consists of a high-molecular aligned film which is larger in double refraction  $\Delta n$  at a wavelength of 400 to 700 nm as the wavelength is longer. The high-molecular aligned film is an aligned film of a high-molecular film which is larger in the average refractive index at the wavelength as the wavelength is shorter. Such high-molecular aligned film is adequately a cellulose acetate having an acetylation rate of 2.5 to 2.8.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3459779

[Date of registration] 08.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-137116  
(P2000-137116A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335	5 1 0 2 H 0 9 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-310370	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成10年10月30日 (1998. 10. 30)	(72) 発明者	内山 昭彦 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人 株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	串田 尚 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人 株式会社東京研究センター内
		(74) 代理人	100077263 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相差板及びそれを用いた液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 フィルム一枚で測定波長が短いほど位相差が小さくなる位相差板を提供する。

【解決手段】 波長400～700nmにおける複屈折 $\Delta n$ が長波長ほど大きい高分子配向フィルムからなる位相差板であって、該高分子配向フィルムは、該波長における平均屈折率が短波長ほど大きい高分子フィルムの配向フィルムであることを特徴とする位相差板。かかる高分子配向フィルムは、2.5～2.8のアセチル化度を有するセルロースアセテートが好適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 波長 400～700 nm における複屈折  $\Delta n$  が長波長ほど大きい高分子配向フィルムからなる位相差板であって、該高分子配向フィルムは、該波長における平均屈折率が短波長ほど大きい高分子フィルムの配\*

$$0.6 < \Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550) < 0.97 \quad (1)$$

## 【数 2】

$$1.01 < \Delta n \cdot d(650) / \Delta n \cdot d(550) < 1.35 \quad (2)$$

(ここで、 $\Delta n \cdot d(450)$ 、 $\Delta n \cdot d(550)$ 、 $\Delta n \cdot d(650)$  は、それぞれ波長 450 nm、550 nm、650 nm における高分子配向フィルムの位相差である。)

【請求項 3】 高分子配向フィルムが、2.5～2.8 のアセチル化度を有するセルロースアセテートからなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の位相差板。

【請求項 4】 高分子配向フィルムの波長 550 nm における位相差  $\Delta n \cdot d(550)$  が 20 nm 以上である※

$$N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad (3)$$

が 0.3～1.5 であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の位相差板。

【請求項 7】 配向フィルムが、高分子フィルムを延伸したものであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の位相差板。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載の位相差板を用いることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかに記載の位相差板を用いることを特徴とする反射型偏光板。

【請求項 10】 請求項 5 に記載の位相差板と偏光板を貼り合わせたことを特徴とする円偏光板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は液晶表示装置や防眩フィルム等の光学素子において用いられる、位相差値が測定波長 400～700 nm において、短波長ほど位相差値が小さい位相差板、およびそれを用いた液晶表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 位相差板は液晶表示装置の STN（スーパーツイステッドネマチック）方式等に用いられ、色補償、視野角拡大等の問題を解決するために用いられている。一般に、色補償用の位相差板の材料としてはポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アモルファスポリオレフィン等が用いられ、視野角拡大用の位相差板材料としては前記した材料に加えて高分子液晶、ディスプレイ液晶等が用いられている。

【0003】 位相差板の一種である四分の一波長板は、円偏光を直線偏光に、直線偏光を円偏光に変換することが出来る。これは、液晶表示装置特に観測者側から見て裏面側の電極を反射電極とした偏光板一枚型の反射型液

\*向フィルムであることを特徴とする位相差板。

【請求項 2】 特定波長における位相差の比が下記式

(1) および (2) を満足することを特徴とする請求項 1 記載の位相差板。

## 【数 1】

※ことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の位相差板。

【請求項 5】 波長 550 nm における位相差  $\Delta n \cdot d(550)$  が、該波長の四分の一であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の位相差板。

【請求項 6】 高分子配向フィルムの測定波長 590 nm における三次元屈折率を、それぞれ  $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  としたとき、下記式 (3)

## 【数 3】

晶表示装置や、偏光板と四分の一波長板とを組み合わせることからなる反射防止フィルム、また、コレステリック液晶等からなる右または左回りのどちらか一方の円偏光のみを反射する反射型偏光板等に用いられるようになっている。

【0004】 上記した偏光板一枚型の反射型液晶表示装置や反射型偏光板において用いられる位相差板は、可視光領域である測定波長 400～700 nm 好ましくは 400～780 nm において直線偏光を円偏光に、円偏光を直線偏光に変換する作用を有する必要がある。これを位相差板一枚で実現しようとすると、測定波長  $\lambda = 400 \sim 700$  nm 好ましくは 400～780 nm において位相差が  $\lambda/4$  (nm) となることがその位相差板の理想である。

【0005】 一般に四分の一波長板としては、上記した色補償用の位相差板材料等が用いられるが、これらの材料は複屈折に波長分散を持っている。一般に高分子フィルムの複屈折は測定波長が短波長ほど大きく、長波長ほど小さくなる。それゆえ、高分子フィルム 1 枚だけで測定波長  $\lambda = 400 \sim 700$  nm において、前記した理想的な四分の一波長板のように測定波長が短いほど複屈折が小さくなるものを得ることは困難であった。

【0006】 理想的な四分の一波長板のように測定波長が短いほど複屈折が小さくなるフィルムを得るために、特開平 10-68816 号公報には四分の一波長板と二分の一波長板を適当な角度で貼り合わせて用いるといった技術、また、特開平 2-285304 号公報にはアップ数の異なる二枚の位相差板を積層するといった技術等が開示されている。

【0007】 また、位相差板材料としてセルロースアセテート材料を用いることは一般に知られているが、後述するようにセルロースアセテートはアセチル置換度によ

って複屈折の波長分散特性が異なり、アセチル置換度を最適化しないと、理想的な四分の一波長板のように測定波長が短いほど複屈折が小さくなるといった位相差板を得ることが出来ないことは知られていなかった。さらに、そのようなアセチル置換度を最適化した特異的な複屈折の波長分散を有するセルロースアセテートフィルムが、偏光板一枚の反射型液晶表示装置や、左右どちらかの円偏光を反射する機能を有する反射型偏光板等における四分の一波長板として有効に機能することは知られていないのが現状であった。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】前記した理想的な四分の一波長板のように測定波長が短いほど位相差が小さくなるフィルムを得るためには、現状技術ではフィルムを二枚使わなくてはならず、フィルム貼り合わせ工程の増加やコスト増、光学設計上の負荷増大等の問題がある。本発明はこのような課題を解決し、フィルム一枚で測定波長が短いほど位相差が小さくなる位相差板を実現出来るようにしたものである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために位相差板用の高分子材料を鋭意検討したところ、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースの有機酸エステル、特にセルロースアセテートのアセチル化度を最適化することにより、測定波長が短いほど位相差が小さく、前記した理想的な四分の一波長板に好適な材料とすることを見出した。

【0010】また、測定波長が短いほど位相差が小さくなる材料としては、平均屈折率が長波長ほど大きいものを用いるか、それが短波長ほど大きいものを用いるかを選択することが出来る。一般に、平均屈折率が可視光において長波長側ほど大きい材料は、可視光及び／または700～900nmあたりの近赤外領域に吸収極大を持たなくてはならない。このような材料は一般にアントラキノン系色素等の色素材料に実質的に限られ、そのような材料を位相差板として用いた場合には例えば着色するといった問題があるため、可視光で透明であることが要求される位相差板材料としては不適であることが判った。すなわち、測定波長が短いほど位相差が小さくなる材料としては、位相差とは逆に平均屈折率は測定波長が短いほど大きいものであることが実質的には必要であることを見出した。

【0011】本発明はこのような新しい知見に基づいてなされたものであり、上記課題を解決するためには、具体的には平均屈折率は測定波長400～700nm好ましくは400～780nmにおいて短波長ほど大きい高分子フィルムを用い、これを延伸等により配向したフィルムは、複屈折 $\Delta n$ が該測定波長領域において長波長ほど大きい高分子配向フィルムからなるものを用い、より

具体的には、該高分子配向フィルムとして2.5～2.8のエステル化度を有するセルロース有機酸エステル、特に、2.5～2.8のアセチル化度を有するセルロースアセテートの延伸フィルムを位相差板として用いることが好適である。また、このような位相差板を液晶表示装置特に偏光板一枚型反射型液晶表示装置に用いることにより、画質に優れた表示装置を得ることが出来る。さらに、左右どちらかの円偏光のみ反射する反射型偏光板において、円偏光を直線偏光に変換する素子として使用すれば、広帯域で良好な直線偏光が得られる。

【0012】すなわち本発明は、波長400～700nmにおける複屈折 $\Delta n$ が長波長ほど大きい高分子配向フィルムからなる位相差板であって、該高分子配向フィルムは、該波長における平均屈折率が短波長ほど大きい高分子フィルムの配向フィルムであることを特徴とする位相差板である。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】次に本発明を詳細に説明する。本発明の位相差板は、平均屈折率は測定波長400～700nm好ましくは400～780nmにおいて短波長ほど大きい高分子フィルムを用い、かつこれを配向させると、該測定波長領域において長波長ほど大きい複屈折 $\Delta n$ を示す高分子配向フィルムである。ここでいう高分子配向フィルムの配向とは、高分子分子鎖が特定の方向に並んだ状態を指しており、この状態はフィルムの位相差( $\Delta n \cdot d$ )測定により測定し得るが、ここでいう配向とは、例えば測定波長590nmで $\Delta n \cdot d$ が20nm以上を指す。 $\Delta n \cdot d$ は複屈折 $\Delta n$ と膜厚 $d$ の積である。配向は、通常フィルムの延伸によって生ずる。ここで、平均屈折率は、測定波長550nmの $\Delta n \cdot d$ が20nm未満の高分子フィルムを用いて、アッペ屈折率計で測定した値（装置は実施例参照方）をいう。

【0014】複屈折 $\Delta n$ が測定波長400～700nmにおいて長波長ほど大きい高分子配向フィルムは、原反である高分子フィルムの平均屈折率が複屈折とは逆に短波長側で大きい必要があることは前述した通りである。すなわち、測定波長400nm未満に光吸収端がある材料であることが好ましい。また、このような材料であって、延伸方向が遅相軸となる高分子配向フィルムでは、 $\Delta n$ は遅相軸、進相軸方向の屈折率 $n_x$ 、 $n_y$ の差 $n_x - n_y$ で表されるが、これらの $n_x$ 、 $n_y$ も平均屈折率と同様に短波長ほどその値が大きくなるものと思われる。

【0015】複屈折 $\Delta n$ は測定波長領域において長波長ほど大きい必要があるが、より具体的には、測定波長450、550、650nmにおける高分子配向フィルムの位相差をそれぞれ $\Delta n \cdot d$ (450)、 $\Delta n \cdot d$ (550)、 $\Delta n \cdot d$ (650)としたとき、

#### 【0016】

【数4】

$$0.6 < \Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550) < 0.97 \quad (1)$$

かつ

【0017】

【数5】

$$1.01 < \Delta n \cdot d(650) / \Delta n \cdot d(550) < 1.35 \quad (2)$$

であることが好ましい。これらの値から外れた場合は、例えば、 $\lambda/4$ 板として使用する場合において、400～700nmの直線偏光をこのフィルムに入射した際、得られる偏光状態はある特定の波長では完全な円偏光が\*

\*得られるものの、それ以外の波長では大きく円偏光からずれてしまうといった問題が生じる。より好ましくは

【0018】

【数6】

$$0.6 < \Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550) < 0.90 \quad (1-1)$$

かつ

【0019】

【数7】

$$1.05 < \Delta n \cdot d(650) / \Delta n \cdot d(550) < 1.35 \quad (2-1)$$

である。

【0020】高分子配向フィルムには、延伸方向が屈折率の大きい遅相軸となる正の屈折率異方性を有するフィルムと、逆に延伸方向が屈折率の小さい進相軸となる負の屈折率異方性を有するフィルムがあるが、いずれも上記した特性を満足すれば用いることが出来る。両軸方向の屈折率波長分散の絶対値を小数点4から5桁まで正確に測定することは、現状困難であるので推定ではあるが、本発明の位相差板は、屈折率の大きい遅相軸の屈折率波長分散が、屈折率の小さい進相軸の屈折率波長分散より小さいと考えられる。ここで言う屈折率波長分散が小さいとは、測定波長が短いほど大きい屈折率を有する高分子配向フィルムにおいて、波長による屈折率の変化が小さい状態を言う。

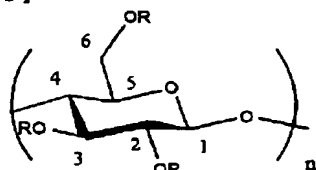
【0021】平均屈折率は測定波長400～700nmにおいて短波長ほど大きいものであって、かつ複屈折 $\Delta n$ は該測定波長領域において長波長ほど大きい高分子配向フィルムを与える材料としては、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースの有機酸エステル、特にセルロースアセテートのアセチル化度を2.5～2.8としたものは本発明の目的を達成することが出来る。

【0022】ここでいうアセチル化度とは、化学式

(1)のセルロース骨格における2、3、6位の炭素についたOH基をアセチル基で置換した数を示す。セルロース骨格における2、3、6位の炭素のどれかにアセチル基が偏っていてもよく、また、平均的に存在していても良い。さらに、アセチル化度の異なるセルロースアセテートをブレンドさせたものでもよく、そのときはバルク平均として上記アセチル化度を満足していれば良い。

【0023】

【化1】



(1)

【0024】(ここで、Rは-Hまたは-COCH<sub>3</sub>である)

【0025】アセチル化度の測定は、本発明では、T. Sei, K. Ishitani, R. Suzuki, K. Ikematsu Polymer Journal 117, 1065-1069 (1985)に記載の方法で<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにより決定した。

20 【0026】セルロースアセテートのアセチル化度が2.9を超えたものをフィルム化し、一軸延伸すると、一軸延伸方向とは垂直方向が遅相軸となる。すなわち、負の光学異方性を有する位相差板となる。一方、アセチル化度が2.8以下では延伸方向が遅相軸となる正の光学異方性を有する位相差板となるが、このアセチル化度が小さくなるほど、測定波長450nm, 550nmの $\Delta n \cdot d$ の比である $\Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550)$ は大きくなる傾向を示す。

30 【0027】上記実験結果から、セルロースアセテートのアセチル基の数によって複屈折の分散が制御可能であることが分かったが、本発明の目的を達成するにはそのアセチル化度が2.4～2.9、好ましくは2.5～2.8であることにより達成することができる。アセチル基は分極率の大きいC=O二重結合を含んでおり、このC=O結合はセルロース環主鎖に対して略垂直に配向するものが多いと思われる。複屈折は、延伸されたフィルムの主鎖方向とそれに垂直な方向の分極率の差と相關するものである。アセチル基の数によってこの分極率の差が変化し、また、この分極率の差は波長によって異なることから、アセチル基数が2.5～2.8のときに特に本発明の目的と一致するものと考えられる。

【0028】セルロースアセテートの製造方法は、公知の方法であるセルロースを一度完全に酢化してトリアセチルセルロースとした後、加水分解することにより目的のアセチル化度を得る方法が好ましい。

【0029】また、セルロースアセテートの粘度平均重合度は120以上であることが好ましく、さらに好ましくは130～500である。

50 【0030】本発明の位相差板を得るためにセルロースアセテートをフィルム化するためには、公知の方法であ

る溶液キャスト製膜であることが好ましい。有機溶剤としては例えばメチレンクロライド、メチレンクロライド／メタノール（重量比 9／1 等）、ジオキソラン等公知の溶剤を挙げることができる。

【0031】得られたフィルムはついで延伸等により配向フィルムとすることができる。ここで配向フィルムは、590 nm での位相差が 20 nm 以上であることが好ましい。

【0032】延伸方法も公知の延伸方法を使用し得るが、好ましくは縦一軸延伸である。延伸性を向上させる目的で、公知の可塑剤であるジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル、トリブチルフォスフェート等のりん酸エステル、脂肪族二塩基エステル、グリセリン誘導体、グリコール誘導体等が用いられる。先述のフィルム製膜時に用いた有機溶剤をフィルム中に残留させ延伸しても良い。この有機溶剤の量としてはポリマー固形分対比 1～20 wt % であることが好ましい。

【0033】さらに、フェニルサリチル酸、2-ヒドロキシベンゾフェノン、トリフェニルフォスフェート等の紫外線吸収剤を位相差板中に添加しても良い。

【0034】本発明の位相差板は透明であることが好ましく、ヘーズ値は 3 % 以下、全光線透過率は 85 % 以上であることが好ましい。また、ガラス転移点温度は 100 °C 以上であることが好ましい。

【0035】位相差板の膜厚としては 1 μm から 400 μm であることが好ましい。

【0036】上記高分子配向フィルムからなる位相差板は、波長 550 nm における位相差  $\Delta n \cdot d$  (550) が、該波長の四分の一であるとき、 $\lambda/4$  板として使用することができる。測定波長 550 nm の四分の一の波長とは 137.5 nm であるが、好ましくは 137.5 nm ± 20 nm より好ましくは 137.5 nm ± 10 nm の範囲であ \*

$$N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad (3)$$

において  $N_z$  が 0.3～1.5 の間であることが好ましい。特に  $N_z = 0.5$  のとき、位相差板に入射する角度が正面入射から変化してもほとんど位相差が変化しない。この三次元屈折率は位相差板を屈折率回転楕円体と仮定し、位相差の入射角依存性を測定することにより得られる。

【0043】また、本発明の位相差板は、粘着層、接着層を介して偏光板と貼り合わせて円偏光板としたり、また、位相差板上に何らかの材料をコーティングして湿熱耐久性を向上させたり、耐溶剤性を改良したりしても良い。

【0044】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】（評価法）本明細書中に記載の材料特性値等は以下の評価法によって得られたものである。

\*れば、 $\lambda/4$  板として十分機能を発揮しうる。

【0037】本発明の位相差板のうち、 $\Delta n \cdot d$  が可視光において最も視感度の高い波長 550 nm の四分の一波長のものを、偏光板一枚だけを使用し裏面電極を反射電極と兼ねた構成である反射型液晶表示装置に用いることにより、画質に優れた反射型表示装置を得ることが可能である。また、ゲストホスト型の液晶層の観測者に対して裏面側にこの位相差板を用いることも可能である。これらの場合の位相差板の役割は、直線偏光を円偏光に、円偏光を直線偏光に可視光領域において変換することであるが、本発明の位相差板はこのような目的を満足させることが可能である。

【0038】また、これらのフィルムを上記液晶表示装置の液晶層を挟持するガラス基板の代わりに用いて、基板兼位相差板の役割を持たせても良い。

【0039】また、左右どちらか一方の円偏光のみを反射するコレステリック液晶等から構成される反射型偏光板の円偏光を直線偏光に変換する素子としても、同様に使用することが出来る。

【0040】本発明の位相差板を四分の一波長板として用い、偏光板に貼り合わせたものは自然偏光を円偏光に変換できる円偏光板となる。これはプラズマディスプレイ等の前面板における反射防止フィルムとして利用した場合、反射光の色付きを低減することが可能である。また、タッチパネル等の反射防止にも利用することが可能である。

【0041】液晶表示装置、反射型偏光板等において用いられる位相差板の要求特性として、位相差板に入射する角度が正面入射から斜め入射に変化しても位相差が変化しないことが要求される場合がある。この場合には、三次元屈折率  $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  で表される下記式 (3)

【0042】

【数 8】

【0046】(1) セルロースアセテートのアセチル化度測定法

T. Sei, K. Ishitani, R. Suzuki, K. Ikematsu Polymer Journal 17, 1065-1069 (1985) に記載の方法で  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルから測定した。装置は日本電子(株)製商品名『JNM-A600』を用いた。スペクトルの例は図 2 を用いて説明する。2 位の置換度は、図 2 中のセルロースアセテートのグルコース環の 1 位の炭素シグナル (a + b) のうち 2 位がアセチル基で置換されたもののシグナル (b) の面積の割合から計算した。3 位の置換度はグルコース環の 4 位の炭素のシグナルのうち 3 位が未置換のもののシグナル (c) の面積を 2, 3, 4, 5 位の 4 炭素分のシグナル (c + d + e + f + g + h + i + j) の全面積の 4 分の 1 の値で割って、1 からこの値を引いて計算した。6 位の置換

度は6位の炭素のシグナル(k+1)のうち、アセチル基で置換されているもののシグナル(k)の面積の割合から計算した。本発明ではこれら2, 3, 6位の置換度の和をセルロースアセテートのアセチル化度とした。

【0047】(2)位相差( $\Delta n \cdot d$ )の測定

分光エリプソメータである日本分光(株)製の商品名『M150』により測定した。

【0048】(3)平均屈折率分散の測定

透明フィルムを作製し、測定波長590nmで $\Delta n \cdot d$ を10nm以下の状態としてアッペ屈折計にて測定した。アッペ屈折計は(株)アタゴ製の商品名『アッペ屈折計2-T』を、分光光源装置としては同じく(株)アタゴ製の商品名『MM-701』を用いた。

【0049】(4)Nzの測定

先述の分光エリプソメータである日本分光(株)製の商品名『M150』を用い、サンプルの位相差入射角度依存性を測定することにより、三次元屈折率を求めた。その際、サンプルの屈折率異方性に対しては屈折率回転楕円体を仮定し以下の式より求めた。なお、以下の式における平均屈折率は上記(3)の測定で得られる平均屈折率を使用した。膜厚dはアンリツ(株)製の電子マイクロメータを用いた。三次元屈折率から位相差視野角特性である。

【0050】

【数9】 $Nz = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$

を算出した。

【0051】A. 回転軸が進相軸の場合

【0052】

【数10】 $\Delta n = n_x n_z / \{ (n_x^2 - n_z^2) \sin^2 \theta / n^2 + n_z^2 \}^{0.5} - n_y$

B. 回転軸が遅相軸の場合

【0053】

【数11】 $\Delta n = n_x - n_y n_z / \{ (n_y^2 - n_z^2) \sin^2 \theta / n^2 + n_z^2 \}^{0.5}$

$\Delta n \cdot d(\theta) = \Delta n d / (1 - \sin^2 \theta / n^2)^{0.5}$

平均屈折率 $n = (n_x + n_y + n_z) / 3$

$\theta$ : 傾斜角( $\theta = 0^\circ$ で正面入射)

d: 膜厚(nm)

【0054】(5)全光線透過率及びヘーズの測定

日本工業規格JIS K7105『プラスチックの光学的特性試験方法』に準じ積分球式光線透過率測定装置により測定した。評価装置としては、日本電色工業(株)製の色差・濁度測定器(商品名『COH-300A』)を用いた。

【0055】[実施例1] 和光純薬工業(株)より入手した極限粘度 $[\eta] = 1.335$ 、アセチル化度2.917のセルローストリアセテート100重量部を塩化メチレン500重量部に溶解させた。これに9.6%酢酸水溶液1000重量部を加え、減圧により塩化メチレンを除去しながら、70℃で100分間、酢酸と水による三

酢酸セルロースの加水分解を実施した。反応物を大過剰の水により沈殿、洗浄し、乾燥することにより、アセチル化度2.661のセルロースアセテートを得た。このポリマー100重量部及び可塑剤であるフタル酸ジブチル3重量部を塩化メチレン/メタノール(重量比9/1)混合溶媒700重量部に溶解させた。この溶液から溶媒キャスト法によりフィルムを製作しさらに、このフィルムを温度170℃、1.5倍に一軸延伸した。表1に光学特性測定結果をまとめる。また、そのフィルムの位相差 $\Delta n \cdot d$ 及び平均屈折率の波長分散を図1に記す。このフィルムは、測定波長が短波長ほど位相差が小さいが、逆に平均屈折率は長波長ほど小さくなることを確認した。

【0056】[実施例2] 加水分解条件を70℃で200分間とすること以外は実施例1と同様にして、アセチル化度2.534のセルロースアセテートを得た。このポリマー100重量部を塩化メチレン/メタノール(重量比9/1)混合溶媒700重量部に溶解させた。この溶液から溶媒キャスト法によりフィルムを製作しさらに、このフィルムを温度170℃、1.5倍に一軸延伸した。表1に光学特性測定結果をまとめる。このフィルムは、測定波長が短波長ほど位相差が小さいが、逆に平均屈折率は長波長ほど小さくなることを確認した。

【0057】[実施例3] 加水分解条件を70℃で60分間とすること以外は実施例1と同様にして、アセチル化度2.727のセルロースアセテートを得た。このポリマー100重量部及び可塑剤であるフタル酸ジブチル3重量部を塩化メチレン/メタノール(重量比9/1)混合溶媒700重量部に溶解させた。この溶液から溶媒キャスト法によりフィルムを製作しさらに、このフィルムを温度170℃、1.3倍に一軸延伸した。表1に光学特性測定結果をまとめる。このフィルムは、測定波長が短波長ほど位相差が小さいが、逆に平均屈折率は長波長ほど小さくなることを確認した。

【0058】[実施例4] 加水分解条件を70℃で300分間とすること以外は実施例1と同様にして、アセチル化度2.421のセルロースアセテートを得た。このポリマー100重量部及び可塑剤であるフタル酸ジブチル3重量部を塩化メチレン/メタノール(重量比9/1)混合溶媒700重量部に溶解させた。この溶液から溶媒キャスト法によりフィルムを製作しさらに、このフィルムを温度170℃、1.5倍に一軸延伸した。表1に光学特性測定結果をまとめる。

【0059】表1から $0.6 < \Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550) < 0.9$ かつ $1.05 < \Delta n \cdot d(650) / \Delta n \cdot d(550) < 1.35$ を満足することが出来ないことが判った。さらに、このフィルムを実施例4で用いた液晶表示装置の位相差板として用いたが、電圧オン時の黒表示の色味が実施例4よりやや劣った。

【0060】[比較例1] 実施例1のアセチル化度2.

11

917のセルローストリアセテートを実施例1と同様にフィルム化し、このフィルムを温度170℃、1.4倍に一軸延伸した。表1に光学特性測定結果をまとめる。また、そのフィルムの550nmで規格化した $\Delta n$ 及び平均屈折率の波長分散を図1に記す。このフィルムは短波長ほど位相差が大きく、かつ、延伸軸方向の垂直方向が遅相軸となる負の光学異方性を有するフィルムであることが判った。

【0061】〔比較例2〕粘度平均分子量38000のビスフェノールAを繰り返し骨格とするポリカーボネートからなるフィルムを溶液キャスト法により作製し、温\*

10 【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
アセチル化度	2.661	2.534	2.727	2.421	2.917	-
$\Delta n \cdot d(450)$	101.2	184.1	88.8	125.6	-68.9	148.5
$\Delta n \cdot d(550)$	137.5	150	51.3	137.6	-50	137.5
$\Delta n \cdot d(650)$	158.3	159.8	60.7	143.3	-40.1	134.7
$\Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550)$	0.736	0.894	0.659	0.918	1.377	1.08
$\Delta n \cdot d(650) / \Delta n \cdot d(550)$	1.151	1.065	1.183	1.042	0.802	0.98
$n(500)$	1.4671	1.4673	1.4669	1.4675	1.4665	1.5963
$n(550)$	1.4641	1.4644	1.4638	1.4645	1.4632	1.5876
$n(640)$	1.4595	1.4585	1.4593	1.4599	1.4589	1.579
$N_z$	1.2	1.8	1.4	1.2	1.2	1.1
ヘーズ(%)	0.9	1.2	0.8	1.5	0.8	0.7
全光線透過率(%)	93.1	93.2	93.4	93.4	93.1	91.8

【0063】〔実施例5〕実施例1で作製したフィルムを一枚偏光板反射型液晶表示装置に組み込み評価した。その構成は観測者側から、偏光板/実施例1で作製した位相差板/ガラス基板/ITO透明電極/配向膜/ツイストネマチック液晶/配向膜/金属電極兼反射膜/ガラス基板である。各層間の粘着層は省略してある。電圧オフ時に白表示となるような貼り合わせ角度にして、目視にて色味の評価を実施した。特に黒表示時における着色が少なく、それによりコントラストが高く視認性に優れることが確認できた。

【0064】〔実施例6〕実施例1で作製したフィルムをコレステリック液晶からなる反射型偏光板上に設置して、市販のバックライト/コレステリック液晶層/実施例1のフィルム/偏光板の構成にて色味を評価した。そのフィルムの遅相軸と偏光板の偏光軸のなす角を45°とした。偏光板から出射された光は着色の少ない白状態であった。

【0065】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によりセル

12

\*度155℃、延伸倍率1.1倍にて一軸延伸した。このフィルムの光学特性を表1に示す。さらに、表1から $0.6 < \Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550) < 0.9$ かつ $1.05 < \Delta n \cdot d(650) / \Delta n \cdot d(550) < 1.35$ を満足することが出来ないことが判った。さらに、このフィルムを実施例4で用いた液晶表示装置の位相差板として用いたが、電圧オン時の黒表示の色味が実施例4よりかなり劣ることが判った。

【0062】

ロースアセテートのアセチル化度を制御することにより、フィルム1枚だけでも、測定波長が短波長ほど複屈折が小さい位相差板を得ることが可能となった。そのような複屈折波長分散性を有し、かつ、測定波長550nmにおける位相差を四分の一波長にした位相差板は、広い波長領域において円偏光を直線偏光に、直線偏光を円偏光に変換する位相差板として機能するので、偏光板一枚型やゲストホスト型の反射型液晶表示装置、そして片方の円偏光だけ反射するような反射型偏光素子に応用することにより、画質に優れる液晶表示装置や高性能の反射型偏光素子を生産性良く提供することが出来るといった効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において作製した位相差板の位相差( $\Delta n \cdot d$ )及び平均屈折率( $n$ )波長分散特性を示す。

【図2】実施例1における $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを示す。



Figure 1 is a line graph with two y-axes. The x-axis is labeled '測定波長 λ (nm)' and ranges from 400 to 750 nm with major ticks every 50 nm. The left y-axis is labeled 'Δn · d (nm)' and ranges from 60 to 180 nm with major ticks every 20 nm. The right y-axis is labeled 'n' and ranges from 1.46 to 1.475 with major ticks every 0.005. There are two data series: a solid line representing 'Δn · d (nm)' and a dashed line representing '平均屈折率 n'. Both series show a monotonic increase with wavelength. The solid line starts at approximately 75 nm at 400 nm and reaches about 175 nm at 750 nm. The dashed line starts at approximately 1.472 at 400 nm and reaches about 1.460 at 750 nm. A legend in the upper right corner identifies the two lines.

測定波長 λ (nm)	Δn · d (nm) (Solid line)	平均屈折率 n (Dashed line)
400	75	1.472
450	100	1.470
500	120	1.468
550	135	1.466
600	148	1.464
650	158	1.462
700	165	1.461
750	175	1.460

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA03 BA06 BA25 BB49  
BB63 BC03 BC22  
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z  
FA14Z FB02 FC07 FD15  
JA01 KA01 KA02

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成14年1月18日(2002. 1. 18)

【公開番号】特開2000-137116(P2000-137116A)

【公開日】平成12年5月16日(2000. 5. 16)

【年通号数】公開特許公報12-1372

【出願番号】特願平10-310370

【国際特許分類第7版】

G02B 5/30

G02F 1/1335 510

【FI】

G02B 5/30

G02F 1/1335 510

【手続補正書】

【提出日】平成13年8月27日(2001. 8. 27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 波長400～700nmにおける複屈折 $\Delta n$ が長波長ほど大きい高分子配向フィルムからなる位相差板(ただし、吸水率が1重量以下であるものを除く)であって、該高分子配向フィルムは、該波長における平均屈折率が短波長ほど大きい高分子フィルムの配向フィルムであることを特徴とする位相差板。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】すなわち本発明は、波長400～700nmにおける複屈折 $\Delta n$ が長波長ほど大きい高分子配向フィルムからなる位相差板(ただし、吸水率が1重量以下であるものを除く)であって、該高分子配向フィルムは、該波長における平均屈折率が短波長ほど大きい高分子フィルムの配向フィルムであることを特徴とする位相差板である。